



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: February 20, 2001

Application Number: Patent Application No. 2001-044215
[ST.10/C] : [JP2001-044215]

Applicant(s) : Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Nippon Kodoshi Corporation

February 12, 2002

Commissioner, Kozo OIKAWA Seal
Japan Patent Office

Certification No. 2002-3006504

Patent Application No. 2001-044215

NAME OF DOCUMENT Application for patent
REFERENCE NUMBER P3257
FILING DATE February 20, 2001
ATTENTION The Commissioner of the Patent Office
INVENTORS

ADDRESS :c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
 of 1006 Oaza-kadoma, Kadoma-shi, Osaka, JAPAN
NAME :Munehiro MOROKUMA

ADDRESS : c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
 of 1006 Oaza-kadoma, Kadoma-shi, Osaka, JAPAN
NAME :Yukihiro NITTA

ADDRESS :2136-5 Tateda, Nankoku-shi, Kochi-ken, JAPAN
NAME :Teruyuki JINZENJI

ADDRESS :20-23-6 Otanikoen-cho, Kochi-shi, Kochi-ken, JAPAN
NAME :Masaaki YANASE

ADDRESS :1340-2 Nishino, Noichi-cho, Kami-gun, Kochi-ken, JAPAN
NAME :Taiji MIZOBUCHI

APPLICANT FOR PATENT

Identification Number 000005821
Name Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

AGENT

Identification Number 100085648
Patent Attorney
Name Mikito TANAKA
Tel. Number 088-882-8188

Certificate No.2002-3006504

Patent Application No. 2001-044215

OFFICIAL FEE

Number of Ledger 004765

Official Fee ¥21,000

Submitted Documents

Name of Document Specification 1

Name of Document Drawing 1

Name of Document Abstract 1

Necessity of Proof Yes

Certificate No.2002-3006504

Patent Application No. 2001-044215

【Name of the document】 REQUEST FOR TRANSFER OF OWNERSHIP
(Applicant For a Patent)

【Reference Number】 P3257

【Filing Date】 June 7, 2001

【Attention】 The Commissioner of the Patent Office

【Indication of the case】

【Application Number】 Patent Application No. 2001-44215

【Successor】

【Identification Number】 390032230

【Name】 Nippon Kodoshi Corporation

【Agent of Successor】

【Identification Number】 100085648

【Patent Attorney】

【Name】 Mikito TANAKA

【Tel. Number】 088-882-8188

【Official Fee】

【Number of Ledger】 004765

【Official Fee】 ¥4,200

【Submitted Documents】

【General Power of Attorney Number】 9710994

【Necessity of Proof】 Yes

Certificate No.2002-3006504

Patent Application No. 2001-044215

INFORMATION OF THE APPLICANT (HISTORY)

Identification Number [000005821]

1. Date of Change August 28, 1990

[Reason of the Change] Newly Register

Address 1006 Oaza-kadoma, Kadoma-shi, Osaka, JAPAN

Name Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

Certificate No.2002-3006504

Patent Application No. 2001-044215

INFORMATION OF THE APPLICANT (HISTORY)

Identification Number [390032230]

1. Date of Change November 29, 1990

[Reason of the Change] Newly Register

Address 648 Hirookakami, Haruno-cho, Agawa-gun,
Kochi-ken, JAPAN

Name Nippon Kodoshi Corporation

Certificate No.2002-3006504

【書類名】 特許願

【整理番号】 P3257

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 諸隈 宗宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 新田 幸弘

【発明者】

【住所又は居所】 高知県南国市立田 2 1.3 6 番地 5 号

【氏名】 秦泉寺 輝幸

【発明者】

【住所又は居所】 高知県高知市大谷公園町 2 0 番地 2 3 - 6 号

【氏名】 柳瀬 正明

【発明者】

【住所又は居所】 高知県香美郡野市町西野 1 3 4 0 番地 2

【氏名】 溝渕 泰司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085648

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 幹人

【電話番号】 088-882-8188

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004765

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ用セパレータ及び固体電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて固体電解質を設ける固体電解コンデンサにおいて、

前記セパレータとして、湿式法により作製されたポリエステル樹脂又はその誘導体を含有する不織布を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 2】 カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有する請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 3】 カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体が 3, 5 - ジカルボキシメトキシベンゼンスルホン酸である請求項 2 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 4】 カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の繊維径が 0. 0 1 ~ 3 d t e x の範囲にある請求項 2 又は 3 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 5】 陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて固体電解質を設ける固体電解コンデンサにおいて、

前記セパレータとして、アルキルグリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有する不織布を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 6】 アルキルグリコール及びその誘導体がジエチレングリコールである請求項 5 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 7】 アルキルグリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の繊維径が、 0. 0 1 ~ 3 d t e x の範囲にある請求項 5 又は 6 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ

【請求項 8】 カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とアルキレングリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とを含有する請求項 2, 3, 4, 5, 6 又は 7 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 9】 セパレータ中のカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の含有率が 50 重量%以上である請求項 8 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 10】 セパレータの厚みが 20～100 μm の範囲にあり、密度が 0.30～0.70 g/cm^3 の範囲にある請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 又は 9 に記載の固体電解コンデンサ用セパレータ。

【請求項 11】 陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて固体電解質を設ける固体電解コンデンサにおいて、

表面をエッチング処理して誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と、表面を少なくともエッチング処理した陰極箔とを請求項 1～10 のいずれか記載のセパレータを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設けたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 12】 固体電解質がテトラシアノキノジメタン錯塩及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェン及びその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート及びその誘導体の少なくとも 1 つ以上を含有する導電性高分子である請求項 11 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 13】 導電性高分子層が、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリイソブレン、

ポリエーテル、各種ポリエステル類、ポリアミド、ポリイミド、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース、ニトロセルロース、各種エポキシ樹脂及びこれらの誘導体から選択されたバインダー成分を少なくとも1つ以上含有する請求項12に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項14】 ポリエステル類がポリエチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリエチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリブチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリブチレンテレフタレートである請求項13に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項15】 エポキシ樹脂がビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、脂環式エポキシ、ニトリルゴム変成エポキシである請求項13に記載の固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は陽極箔と陰極箔との間に介在させて固体電解質を設ける固体電解コンデンサ用セパレータ及び該セパレータを使用した巻回型固体電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにおいても高周波領域でのインピーダンス特性に優れた大容量の電解コンデンサが求められてきている。最近では、この高周波領域のインピーダンスを低減するために、電気導度の高い導電性高分子等の固体電解質を用いた固体電解コンデンサが検討されてきており、また大容量化の要求に対しては、電極箔を積層させる場合と比較して構造的に大容量化が容易な巻回形（陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回した構造のもの）による導電性高分子を用いた固体電解コンデンサが製品化されている。

【0003】

上記巻回形の構造を採る固体電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔との接触を避けるためにセパレータを介在させることが必須であり、このセパレータとしては、従来の電解液を電解質とする電解コンデンサに用いられているマニラ麻やクラフト紙からなるいわゆる電解紙を用いてコンデンサ素子を巻回した後に加熱方法等によりこの電解紙を炭化处理したもの（以下、炭化紙と称す）や、ガラス繊維不織布、乾式メルトブロー法による樹脂を主成分とする不織布などが用いられている。

【 0 0 0 4 】

さらには、特開平 1 0 - 3 4 0 8 2 9 号公報に記載の技術では、固体電解コンデンサにおいて、セパレータが合成繊維を主体とする不織布からなり、この合成繊維がビニロン（ポリビニルアルコールを基材した樹脂）からなる不織布およびビニロンを主成分として他の樹脂を混合した混合不織布であることが提案されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記巻回形の固体電解コンデンサにおいて、炭化紙をセパレータとして用いたものは、電解紙を炭化させるには 2 5 0 ℃ を超える加熱が必要で、この加熱により誘電体酸化皮膜が損傷して漏れ電流が大きくなり、たとえエージングで修復したとしてもショート発生率が高くなるという問題を有していた。また、この加熱により固体電解コンデンサの引き出しリード線のメッキ層（例えばスズ／鉛層）が酸化を受け、通常のメッキ線では完成後の製品のリード線部のハンダ濡れ性が著しく低下するため、耐酸化性の強い高価な銀メッキリード線を使用しなければならない等の課題を有していた。

【 0 0 0 6 】

ガラス繊維不織布を用いたものは、裁断や巻回の際に針状ガラス繊維が周囲に飛散することによる作業環境上の問題が大きく、また巻回に伴う屈曲時の強度も脆く、製品がショートしやすいという欠点を有していた。また、ガラス繊維紙は薄く、例えば、4 0 ～ 5 0 μ m の厚さで製造することが困難であり、又その厚さで製造できたとしても強度が極端に低く巻き取りが困難であり、最近の電子部品

の小型化要求に対応できないという欠点も有している。

【 0 0 0 7 】

さらに、乾式法（メルトブロー法など）による樹脂を主成分とする不織布やビニロンからなる不織布およびビニロンを主成分とする他の樹脂との混合不織布は、引っ張り強度が電解紙と比較して弱いためにコンデンサ素子の巻き取り時にセパレータ切れが発生しやすく、エージング中のショート発生率が高い上、樹脂繊維どうしを接着してショート化する際に用いられる接着剤成分の影響により導電性高分子をセパレータに保持させ難く、高周波領域でのインピーダンスの低い固体電解コンデンサを製造することが困難であるという課題があった。また、ビニロン樹脂は耐熱性に乏しいため、高温での固体電解コンデンサの使用や、ハンダ付け時の高温リフロー処理時に分解し易く、ガスが発生して内圧上昇することにより封口部が損傷し易い、固体電解コンデンサの電気特性を損ねやすいなどの欠点を有している。

【 0 0 0 8 】

一方、固体電解質に用いられる導電性高分子としては、エチレンジオキシチオフェンを最適な酸化剤により化学酸化重合して形成するポリエチレンジオキシチオフェンやポリピロールが知られているが、炭化紙やガラス繊維不織布、ポリプロピレン等からなる湿式法により得られた不織布に、これらの導電性高分子を保持させることは困難であり、熱ストレス等によりセパレータとの導電性高分子との剥離によるインピーダンスの増加や容量の引き出し率が悪いために、電解液を電解質とした場合のコンデンサに比べて、容量当たりのサイズが大きくなるという課題を有していた。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記従来の固体電解コンデンサが有している各種の課題を解消して、導電性高分子の密着性と接着性に優れ、物理的強度と耐熱性が高い固体電解コンデンサ用セパレータと、このセパレータを用いたことによりインピーダンス特性と漏れ電流特性に優れた固体電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、請求項 1 に記載したように陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて固体電解質を設ける固体電解コンデンサにおいて、前記セパレータとして、湿式法により作製されたポリエステル樹脂又はその誘導体を含有する不織布を用いた固体電解コンデンサ用セパレータと、該セパレータを介在させて陽極箔と陰極箔を巻回することにより形成したコンデンサ素子の該陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設ける固体電解コンデンサを基本手段として提供する。

【0011】

上記セパレータはカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有しており、カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体は 3, 5-ジカルボキシメトキシベンゼンスルホン酸である。また、カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の繊維径が 0.01~3 d t e x の範囲にあるように設定されている。

【0012】

請求項 5 に記載したように、前記セパレータとして、アルキルグリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有する不織布を用いている。このアルキルグリコール及びその誘導体がジエチレングリコールであり、アルキルグリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の繊維径が 0.01~3 d t e x の範囲にあるように設定されている。

【0013】

請求項 8 に記載したように、セパレータはカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とアルキレングリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とを含有している。また、セパレータ中のカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を

共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の含有率は50重量%以上である。上記セパレータ又はセパレータの厚みが20～100 μm の範囲にあり、密度が0.30～0.70 g/cm^3 の範囲にある。

【0014】

固体電解コンデンサとしては、請求項11に記載したように表面をエッチング処理して誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と、表面を少なくともエッチング処理した陰極箔とを請求項1～10のいずれか記載のセパレータを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設けて作製する。

【0015】

固体電解質がテトラシアノキノジメタン錯塩及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェン及びその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート及びその誘導体の少なくとも1つ以上を含有する。導電性高分子層が、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテル、各種ポリエステル類、ポリアミド、ポリイミド、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース、ニトロセルロース、各種エポキシ樹脂及びこれらの誘導体から選択されたバインダー成分を少なくとも1つ以上含有している。ポリエステル類はポリエチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリエチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリブチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリブチレンテレフタレートであり、エポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、脂環式エポキシ、ニトリルゴム変成エポキシである。

【0016】

かかる固体電解コンデンサ用セパレータ及び該セパレータを使用した固体電解コンデンサによれば、セパレータと導電性高分子等の固体電解質との密着性・接

着性がきわめて良好であるため、高周波領域でのインピーダンス特性は大幅に改善される。また、カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維は固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフェン類と相溶性パラメータが接近していることからセパレータ繊維と固体電解質との密着性・接着性がきわめて強く、陽極箔と陰極箔間の抵抗を下げて高周波領域でのインピーダンスをより一層低くすることができる。

【0017】

更にコンデンサ素子の巻回時にはセパレータの「切れ」に耐える引張強度が確保され、エージング中のショート発生率を下げることも同時に樹脂繊維を相互に接着する際に用いられる接着剤の影響による導電性高分子の保持性低下を防止することができる。

【0018】

更に陽極箔と陰極箔との間にポリエステル樹脂又はその誘導体を含有する不織布をセパレータとして巻回して得たコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設け、セパレータ中におけるカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の含有率を50重量%以上とすることにより、耐熱性が向上するとともにコンデンサのリフロー処理温度の上限値を低減させることが可能となる。

【0019】

特に本発明では、セパレータとして湿式法により作製されたポリエステル樹脂又はその誘導体を含有する不織布を用いており、この不織布はその他の樹脂を主体とする湿式法によって得られた不織布とは異なって繊維自体の強度が大きくなって引張強度が高くなるとともに巻回性と耐熱性にも優れ、コンデンサ素子の巻回時のセパレータ切れは極端に減少されてショート発生率を低減するとともに漏れ電流特性に優れ、面実装品に使用した場合でも他の電子部品と同等のリフローが可能となって電子工業分野での汎用性が高くなるという作用が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下本発明にかかる固体電解コンデンサ用セパレータ及びこのセパレータを用いた固体電解コンデンサの具体的な実施形態を説明する。先ず電解質として導電性高分子やTCNQなどの固体電解質を使用する巻回型固体アルミ電解コンデンサの代表的な製造方法を簡単に説明すると、陽極リードを設けた陽極アルミ箔と陰極リードを設けた陰極アルミ箔との間にセパレータを介在させて巻付け形成することによりコンデンサ素子を得て、このコンデンサ素子の内部となる陽極箔と陰極箔との間に固体電解質層を設ける。固体電解質層を設ける方法としては、導電性高分子の場合には少なくとも複素環式モノマーを含有する重合液をコンデンサ素子に含浸した後に、化学的または電気化学的に複素環式モノマーを重合する方法があげられる。また固体電解質がTCNQの場合には、融点付近で溶融状態にある液状のTCNQをコンデンサ素子に含浸し、その後冷却させることで液状のTCNQを固化する方法があげられる。この様に固体電解質層が設けられたコンデンサ素子をその後、有底円筒状のケース内に封入してゴム等の封口材で封口する。この際、陽極箔と陰極箔より各々導出された陽極リードと陰極リードは、封口材を貫通して外部リード端子となる。

【0021】

図1は本発明を適用した固体電解コンデンサの一部を切欠した断面斜視図、図2は同コンデンサ素子の要部を拡大した概念図である。図中の1は陽極箔、2は陰極箔、3は不織布でなるセパレータであり、陽極箔1はエッチング処理により表面を粗面にした後に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜9が形成されたアルミニウム箔でなり、他方の陰極箔2は少なくともエッチング処理により表面を粗面にしたアルミニウム箔からなる。陰極箔2の表面は陽極箔1と同様に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜9を設けても良い。この陽極箔1と陰極箔2とを湿式法によって作製した不織布でなるセパレータ3を介して巻き取り、陽極箔1と陰極箔2との間に固体電解質4を形成することによりコンデンサ素子10が得られる。

【0022】

このコンデンサ素子10を有底円筒状のアルミニウムケース8内に封入してか

ら該アルミニウムケース 8 の解放端をゴム製の封口材 7 で封口するが、この際、陽極箔 1 と陰極箔 2 からそれぞれ導出される陽極リード 5 と陰極リード 6 とを封口材 7 を貫通させて外部に導出して固体電解コンデンサが構成される。

【 0 0 2 3 】

固体電解質の形成方法には特に制限はないが、固体電解質が導電性高分子の場合の形成方法としては、単一若しくは複数の導電性高分子層を化学重合で形成するか、化学重合による形成した導電性高分子層や導電性の金属酸化物、金属窒化物層をプレコート層として電解重合により導電性高分子層を成長・形成しても良い。また、固体電解質を形成したコンデンサ素子をケースに入れて封口する作業を行いやすくするため、固体電解質を形成したコンデンサ素子の内部および／または外部に樹脂等を設けても良い。

【 0 0 2 4 】

上記セパレータ 3 の具体的な各種構成例及び作製例を以下に説明する。

〔セパレータ A〕

共重合グリコール成分としてジエチレングリコール成分を含有するポリエチレンテレフタレート繊維（0.1 d t e x，融点約 260℃）35%と、共重合酸成分としてカルボキシベンゼンスルホン酸と共重合グリコール成分としてジエチレングリコールを含有するポリエチレンテレフタレート繊維（0.2 d t e x，融点約 240℃）65%を配合し、湿式法（抄紙法）により湿紙を形成した。その後加熱により繊維間を融着させ、厚さ 40 μ m，坪量 25 g / m²，密度 0.63 g / c m³ の固体電解コンデンサ用セパレータを作製した。

【 0 0 2 5 】

〔セパレータ B〕

共重合グリコール成分としてジエチレングリコール成分を含有するポリエチレンテレフタレート繊維（1.7 d t e x，融点約 260℃）35%と、共重合酸成分としてカルボキシベンゼンスルホン酸と共重合グリコール成分としてジエチレングリコールを含有するポリエチレンテレフタレート繊維（1.2 d t e x，融点約 240℃）65%を配合し、湿式法（抄紙法）により湿紙を形成した。その後加熱により繊維間を融着させ、厚さ 50 μ m，坪量 20 g / m²，密度 0.

4 0 g / c m ³ の固体電解コンデンサ用セパレータを作製した。

【 0 0 2 6 】

〔セパレータ C〕

共重合酸成分としてカルボキシベンゼンスルホン酸と共重合グリコール成分としてジエチレングリコールを含有するポリエチレンテレフタレート繊維（0. 2 d t e x, 融点約 2 4 0 ℃）5 0 % を配合し、更にポリプロピレン繊維（0. 6 d t e x, 融点約 1 7 0 ℃）5 0 % を配合してから湿式法（抄紙法）により湿紙を形成した。その後加熱により繊維間を融着させ、強度を上げるためケミカルバインダとしてポリエステルエマルジョンを含浸させ、乾燥することで繊維間を接着させ、厚さ 5 0 μ m, 坪量 1 6 g / m ², 密度 0. 3 2 g / c m ³ の固体電解コンデンサ用セパレータを作製した。

【 0 0 2 7 】

セパレータ A, B, C とともに一般的な湿式抄紙法により作製されており、繊維間の接着はサーマルボンドを利用した熱接着、ケミカルボンドによる接着、又はこれらの組合せで行う。湿式抄紙法による不織布は乾式法に比して密度のばらつきが少ない上、同じ厚みと坪量で比較しても引張強度が強いため、コンデンサ素子の巻回時にセパレータ切れの頻度が少なく、ショート発生率も低減される。

【 0 0 2 8 】

次に上記セパレータ A, B, C を利用して固体電解コンデンサを作製した。その各種実施の形態と比較例に関して説明する。

【 0 0 2 9 】

〔実施の形態 1〕

アルミニウム箔でなる陽極箔の表面をエッチング処理により粗面化した後、陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜（化成電圧 3 5 V）を形成し、アルミニウム箔の表面をエッチング処理により粗面化した陰極箔とをセパレータ A を介在させて巻回することによりコンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子にアジピン酸アンモニウムの 1 0 重量 % エチレングリコール溶液を含浸させた際の周波数 1 2 0 H z における静電容量は 3 0 0 μ F であった。次にこのコンデンサ素子を複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフエン 1 部と酸化剤である p - トルエン

スルホン酸第二鉄及び重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む溶液に浸漬してから引き上げた後、85℃で60分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフエンの固体電解質を陽極箔と陰極箔の間に形成した。引き続いて該コンデンサ素子を水洗、乾燥した後、樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部から構成、封口材の硬度：70IRHD〔国際ゴム硬さ単位〕）とともに有底アルミニウムケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封口し、陽極箔と陰極箔から夫々導出されたリード線端子をポリフェニレンサルファイド製の座板に通し、リード線部を扁平に折り曲げ加工することにより面実装型の固体電解コンデンサを作製した。この固体電解コンデンサのサイズは、直径10mm×高さ10mmとした。

【0030】

〔実施の形態2〕

上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフエンの固体電解質を形成する前に、ポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルホン酸1.0%水溶液中にコンデンサ素子を浸漬してから引き上げ、150℃、5分間の乾燥処理を行い、誘電体酸化皮膜上と陰極箔上並びにセパレータ繊維上にポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルフォネートの層を形成した以外は〔実施の形態1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0031】

〔実施の形態3〕

上記の実施の形態1において、固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフエンに代えてテトラシアノキノジメタン錯塩（以下TCNQと略称）を200℃以上の温度で溶融含浸した後、室温に冷却することで固体電解質となるTCNQ導電層をコンデンサ素子に形成した以外は〔実施の形態1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0032】

〔実施の形態4〕

上記実施の形態1において、複素環式モノマーにピロール1部、酸化剤に過硫

酸アンモニウム 2 部、重合溶剤にメタノール 1 部と水 3 部との混合溶剤を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 3 】

〔実施の形態 5〕

上記実施の形態 1 において、セパレータ A に代えてセパレータ B を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 4 】

〔実施の形態 6〕

上記実施の形態 1 において、セパレータ A に代えてセパレータ C を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 5 】

〔実施の形態 7〕

上記実施の形態 2 において、ポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルホン酸 1. 0 % 水溶液に代えてポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルホン酸 1. 0 % 水溶液にスルホン酸変性ポリエチレンテレフタレートとアクリルとのグラフト共重合体樹脂を樹脂の溶液中の固形分濃度が 2 ~ 1 0 重量%の範囲になるように溶解、調整した溶液を用いた以外は〔実施の形態 2〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 6 】

〔比較例 1〕

実施の形態 1 において、セパレータ A に代えてガラス繊維でなる不織布（厚さ $210\mu\text{m}$ ，坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ ，密度 $0.29\text{g}/\text{cm}^3$ ，軟化点約 750°C ）を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。しかしながら、巻回時にセパレータ繊維の著しい屈曲によりコンデンサ素子を形成することができなかった。

【 0 0 3 7 】

〔比較例 2〕

実施の形態 1 において、セパレータ A に代えてポリエチレンテレフタレート樹脂（融点約 260°C ）でなるメルトブロー不織布（厚さ $50\mu\text{m}$ ，坪量 $25\text{g}/$

m^2 ，密度 0.50 g/cm^3 ）を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 3 8 】

〔比較例 3〕

実施の形態 1 において、陽極箔と陰極箔との間にマニラ麻でなる電解紙（厚さ $50 \mu\text{m}$ ，坪量 25 g/m^2 ，密度 0.50 g/cm^3 ）を介在させて巻回し、得られたコンデンサ素子を窒素雰囲気中、 275°C で 2 時間加熱することで陽極箔と陰極箔との間に介在する電解紙を炭化させてコンデンサ素子を形成した以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。尚、炭化したセルロースには融点に該当するものが存在しない。

【 0 0 3 9 】

〔比較例 4〕

実施の形態 1 において、セパレータ A に代えてポリプロピレン樹脂（有底約 170°C ）からなる湿式法によって得られた不織布（厚さ $50 \mu\text{m}$ ，坪量 25 g/m^2 ，密度 0.50 g/cm^3 ）を用いた以外は〔実施の形態 1〕と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【 0 0 4 0 】

以上のように作製した本発明の実施の形態 1 ～ 7 と、比較例 1 ～ 4 の固体電解コンデンサの各サンプルについて、静電容量（測定周波数 120 Hz ），インピーダンス（測定周波数 300 kHz ），漏れ電流（定格電圧 16 V 印加後 2 分値），エージング処理中のショート発生数及びリフロー処理（ピーク温度 250°C 、 200°C 以上に曝される時間 50 秒 の条件）を行った後のインピーダンス（測定周波数 300 kHz ）を比較した結果を表 1 に示す。試験個数はいずれも 50 個であり、静電容量，インピーダンス，漏れ電流及びリフロー処理を行った後の静電容量は、ショート品を除いたサンプルについての平均値で示している。

【 0 0 4 1 】

【表1】

	セパレータ			繊維の融点・軟化点 (°C)	静電容量 (μ F, 120Hz)	漏れ電流 (μ A, 2分値)	シート数 (個)	インピーダンス ($m\Omega$ 300kHz)	
	厚さ (μ m)	坪量 (g/ m^2)	密度 (g/ cm^3)					リフロー 処理前	リフロー 処理後
本発明の実施の形態1	40	25	0.63	17.6	221	1以下	0	15	17
本発明の実施の形態2	40	25	0.63	17.6	222	1以下	0	11	13
本発明の実施の形態3	40	25	0.63	17.6	220	1以下	0	15	19
本発明の実施の形態4	40	25	0.63	17.6	221	1以下	0	15	17
本発明の実施の形態5	50	20	0.40	15.6	219	1以下	0	14	16
本発明の実施の形態6	50	16	0.32	14.7	220	1以下	0	14	16
本発明の実施の形態7	40	25	0.63	17.6	222	1以下	0	8	8
比較例1	210	60	0.29	5.9	—	—	—	—	—
作業環境上の問題が大きく、また、巻回時のセパレータ繊維の屈曲により強度も随く巻回が困難であり、巻回できたとしても厚さが厚く、所定のサイズのコンデンサが製造できない。									
比較例2	50	25	0.50	6.9	191	48	5	15	22
比較例3	50	25	0.50	22.6	181	55	11	31	42
比較例4	50	25	0.50	11.8	175	53	6	40	80

【 0 0 4 2 】

表 1 によれば、本発明の実施の形態 1 ～ 7 によって得られた各固体電解コンデンサ用のセパレータは、(1) ポリエステル樹脂を含有するセパレータ、(2) カルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有するセパレータ、(3) アルキレングリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を含有するセパレータであり、固体電解コンデンサの構成としては、(4) 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とエッチング処理されたアルミニウム箔の陰極箔とを前記 (1) (2) (3) に記載したセパレータ又は前記 (1) (2) (3) に記載したセパレータを構成する繊維を混抄したセパレータを介在して巻回して作製したコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設けた構成としたことが特徴となっている。

【 0 0 4 3 】

表 1 中には各本発明の実施の形態 1 ～ 7 と比較例 1 ～ 4 にかかるセパレータの厚さ、坪量、引張強度、繊維の融点・軟化点と面実装型固体電解コンデンサの静電容量、漏れ電流、ショート数、インピーダンスの測定値を示してあり、特に静電容量と漏れ電流値及びショート数は実施の形態 1 ～ 7 が比較例 1 ～ 4 に較べて格段に優れていることが分かる。

【 0 0 4 4 】

本発明にかかる固体電解コンデンサは導電性高分子でなる固体電解質とセパレータ繊維との密着性と接着性が良好であり、特に比較例 1, 3, 4 で示したガラス繊維でなる不織布、炭化した電解紙、ポリプロピレンの湿式不織布をセパレータとして用いた例と比較して高周波領域でのインピーダンスを低くすることができる。

【 0 0 4 5 】

また、固体電解質である TCNQ、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸、ポリピロール等をこれらのセパレータ上に強く密着・接着させることができるのに加えて、ポリエステル樹脂であるポリエチレンテレフタレートの耐熱性が高いため、リフロー処理後のイ

ンピーダンスの変化が少なく、面実装型の固体電解コンデンサとしての信頼性を高めることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明の実施の形態 7 において、導電性高分子を構成する溶液中に、セパレータ繊維として密着強度を高める効果があるバインダー成分としてスルホン酸変性ポリエチレンテレフタレートとアクリルとのグラフト共重合体樹脂を追加したことにより、導電性高分子中にこのバインダー成分が含有され、その結果、繊維と導電性高分子間の密着強度が更に強くなり、リフロー処理後のインピーダンスの変化が最も少なく、良好な性能を確保することができる。

【 0 0 4 7 】

一方、比較例 1 ～ 4 のセパレータを用いた固体電解コンデンサでは、ガラス繊維でなる不織布は厚くて所定のサイズの固体電解コンデンサが製造できず、他の比較例でもセパレータの強度不足に起因する陽極箔と陰極箔との接触によるエージング処理中のショート発生率が高いという問題点が残っている。また、製品化した場合に繊維と導電性高分子間の密着強度やハンダリフロー条件下で溶けてしまったり、ガスを発生する事態が発生し、リフロー処理後のインピーダンスの変化が大きいという問題がある。

【 0 0 4 8 】

セパレータの繊維径が 0. 0 1 d t e x 未満では、巻回時にセパレータ切れが多発する惧れがあり、繊維径が 3 d t e x を超えると高周波領域のインピーダンス特性が悪化するため、好ましくない。

【 0 0 4 9 】

本発明で用いている導電性高分子層は、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジェン、ポリイソプレン、ポリエーテル、各種ポリエステル類、ポリアミド、ポリイミド、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース、ニトロセルロース、各種エポキシ樹脂及びこれらの誘導体から選択されたバインダー成分を少なくとも 1 つ以上含有している。

【 0 0 5 0 】

また、ポリエステル類として、ポリエチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリエチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリブチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリブチレンテレフタレートが採用可能であり、エポキシ樹脂としてはビスフェノール A 型エポキシ、ビスフェノール F 型エポキシ、脂環式エポキシ、ニトリルゴム変成エポキシが採用可能である。

【 0 0 5 1 】

以下に本発明によって固体電解コンデンサのインピーダンス特性が改善される理由について説明する。即ち、ポリエステル樹脂が固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフェン類と相溶性パラメータが接近していて馴染みがよいことが挙げられる。相溶性パラメータ値を例示すると、ポリエステル樹脂であるポリエチレンテレフタレートは 1 1，エチレンジオキシチオフェンも 1 1 である。ポリエステル樹脂の中でもカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とアルキルグリコール及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維は固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフェン類と相溶性パラメータが接近していることからセパレータ繊維との密着性・接着性を強くすることができて、他の合成樹脂のセパレータ繊維と固体電解質との組合せと比較して高周波領域でのインピーダンス特性を改善することができる。

【 0 0 5 2 】

また、ポリエチレンテレフタレート繊維（PET）以外の素材の相溶性パラメータ値を例示すると、セルロースが 1 6，炭化セルロースは 5 以下、不織布に多く使用されているポリプロピレンは 8 であり、エチレンジオキシチオフェンの 1 1 からは大きく相違している。

【 0 0 5 3 】

近年は鉛フリーのハンダリフロー工程への対応として、250℃前後の雰囲気数分曝されても特性の劣化がない高耐熱性が求められているが、ポリエチレン

テレフタレート融点の260℃前後と高いため、セパレータ及び固体電解コンデンサの耐熱性が高くなるという特徴がある。

【0054】

前記セパレータ繊維を含有する湿式法によって得られた混抄セパレータとしては、ポリブチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ナイロン繊維、レーヨン系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、トリメチルペンテン繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、セルロイド（又は硝酸化したセルロース）繊維、マニラ麻に代表されるセルロース類の少なくとも1種を含む混抄セパレータがコンデンサの高周波領域でのインピーダンス特性を改善する上で好ましい。この場合においても混抄セパレータ中のカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維の含有率は50重量%以上であることが耐熱性の観点から好ましい。

【0055】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明にかかる固体電解コンデンサ用セパレータ及び該セパレータを使用した固体電解コンデンサによれば、固体電解質とセパレータとの密着性が高く、特に本発明で用いたセパレータを形成するカルボキシアルコキシベンゼンスルホン酸及びその誘導体を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維は、固体電解質であるポリエチレンジオキシチオフエン類と相溶性パラメータが接近していることからセパレータ繊維と固体電解質との密着性・接着性がより一層強く、陽極箔と陰極箔間の抵抗を下げて高周波領域でのインピーダンスを大幅に改善することができる。更にセパレータ自体の強度と耐熱性が十分に確保されているため、コンデンサ素子の巻回時にもセパレータの「切れ」に耐える引張強度が確保され、エージング処理中とかハンダリフロー処理後のショート発生率が低く、漏れ電流も抑制可能であり、樹脂繊維を相互に接着する際に用いられる接着剤の影響による導電性高分子の保持力を十分に確保することができる。

【0056】

本発明ではセパレータとして湿式法により作製されたポリエステル樹脂を含有

する不織布を用いたことにより、セパレータが他の樹脂を主体とする湿式法によって得られた不織布よりも繊維自体の強度が大きく、引張強度が高いという特徴を有しており、更に陽極箔と陰極箔とをポリエステル樹脂を含有する混抄不織布をセパレータとして巻回して得たコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設けることにより、巻回性と耐熱性が向上してコンデンサのリフロー処理温度の上限値を低減させることができる。

【 0 0 5 7 】

また、鉛フリーハンダを導入したことによってハンダリフロー温度が高くなっても耐熱性及び特性上の問題が生じないので、従来のハンダに用いられている鉛による環境への悪影響をなくすことができる。更に従来のように陽極箔と陰極箔との間にセパレータを介在させて巻付け形成したコンデンサ素子を熱処理した後炭化して使用する工程は不要であり、コンデンサ素子形成後にもバインダーを取り除く必要がないので、製作工程が簡易化されるとともに素子形状の崩れとか加熱によるストレスからコンデンサの漏れ電流が増大する惧れは生じない。

【 0 0 5 8 】

本発明で採用したセパレータ自体は強度が大きくて巻回性と生産性にも優れており、面実装品に使用した場合でも製品の膨張現象が発生せずに他の電子部品と同等のリフローが可能であり、各種の電子機器に使用される固体電解コンデンサの耐熱性が今まで以上に高くなるため、電子工業分野での汎用性が高くなるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を適用した固体電解コンデンサの一部を切欠した断面斜視図。

【図 2】

コンデンサ素子の要部を拡大した概念図。

【符号の説明】

- 1 … 陽極箔
- 2 … 陰極箔
- 3 … セパレータ

4 … 固体電解質

5 … 陽極リード

6 … 陰極リード

7 … 封口材

8 … アルミニウムケース

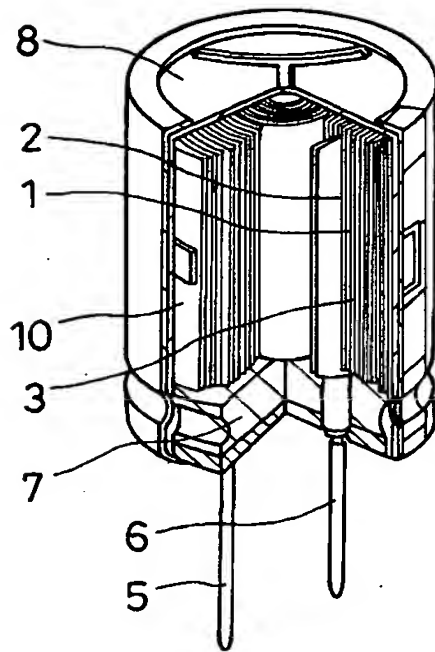
9 … 誘電体酸化皮膜

1 0 … コンデンサ素子

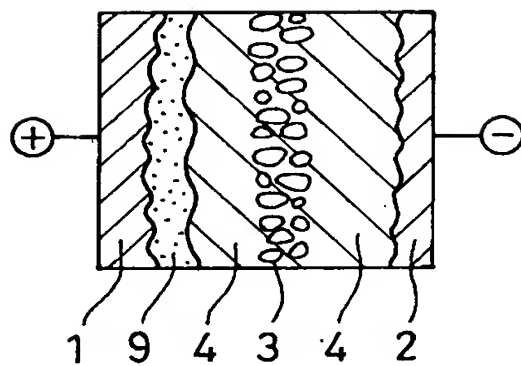
整理番号 P 3 2 5 7

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体電解質の密着性と接着性に優れ、物理的強度と耐熱性が高い固体電解コンデンサ用セパレータと、このセパレータを用いてインピーダンス特性と漏れ電流特性に優れた固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 陽極箔 1 と陰極箔 2 との間にセパレータ 3 を介在させて固体電解質 4 を設ける固体電解コンデンサにおいて、前記セパレータ 3 として、湿式法により作製されたポリエステル樹脂又はその誘導体を含む不織布を用いた固体電解コンデンサ用セパレータと、該セパレータを介在させて陽極箔 1 と陰極箔 2 を巻回することにより形成したコンデンサ素子の該陽極箔と陰極箔との間に固体電解質を設ける固体電解コンデンサを基本手段として提供する。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 P3257
【提出日】 平成13年 6月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2001- 44215
【承継人】
 【識別番号】 390032230
 【氏名又は名称】 ニッポン高度紙工業株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100085648
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 幹人
 【電話番号】 088-882-8188
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004765
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 9710994
【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390032230]

1. 変更年月日 1990年11月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 高知県吾川郡春野町弘岡上648番地

氏 名 ニッポン高度紙工業株式会社



Creation date: 10-27-2003

Indexing Officer: JHERNANDEZ - JESUSA HERNANDEZ

Tonya Johnson

Team: OIPEScanning

Dossier: 10074228

Legal Date: 04-23-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	LET.	3
2	OATH	3

Total number of pages: 6

Remarks:

Order of re-scan issued on